第36卷 第4期 2016年8月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.4 Aug. 2016

短期贮存对金属铜腐蚀电化学行为的影响

冯 林 王燕华 钟 莲 王 佳 李爱娇 金晓晓

中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100

摘要:采用动电位极化 (PDS)、电化学阻抗谱 (EIS)、电容测量以及阵列电极等技术研究了Cu的短期贮存对其腐蚀电化学行为的影响。结果表明,金属Cu表面膜呈现p型半导体结构,经过短期贮存后载流子浓度减小,腐蚀电位正移,腐蚀电流密度下降,表面膜对腐蚀阴极过程、阳极过程均有抑制作用。Cu在NaCl液滴下呈现典型的局部腐蚀特征;经过贮存后,电极表面润湿性减弱,腐蚀活性降低,总体平均腐蚀强度减弱,但是局部腐蚀强度反而增强。

关键词:阵列电极 短期贮存 Cu Mott-Schottky曲线 液滴 腐蚀

中图分类号:TG174.3 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-4537(2016)04-0375-06

Influence of Short-term Storage on Corrosion Behavior of Copper

FENG Lin, WANG Yanhua, ZHONG Lian, WANG Jia, LI Aijiao, JIN Xiaoxiao

Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

Abstract: The influence of short-term storage in dry atmosphere on the corrosion behavior of copper was investigated by means of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy, capacitance measurement and array electrode technique. It was found that the surface film on copper presented a p-type semiconductor structure, and the carrier concentration decreased after short-term storage. At the same time, the corrosion potential increased, the corrosion current density decreased, and the surface film inhibited both the cathodic and anodic process. Copper displayed the typical characteristics of localized corrosion beneath a NaCl droplet. After storage, the wet-ability, the corrosion activity as well as the overall average corrosion intensity are reduced, but the local corrosion intensity enhanced.

Key words: array electrode, short-term storage, copper, mott-schottky plot, droplet, corrosion

1 前言

在有色金属中,Cu具有电位高 (+0.35 V),热力学稳定性好[1],导电性高和易覆盖等优点,广泛应用于电子、电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防和海洋等领域,尤其是在电子、电气、通讯和电工行业更是不可或缺的重要金属材料之一[2-5]。但Cu与大气气氛接触后,其表面很容易产生棕红色或棕绿色或蓝绿色的腐蚀产物[6],这些产物具有复杂的化学组成,属于绝缘性的物质,也是热的不良导体。在大量的应用中,Cu及其合金必须保持其原有的表面特征[2],例如在电连接和传导应用领域中,Cu表面腐蚀产物的存在可导致电子元件的失效,甚至整个仪器设备的损坏[7,8]。

为减少大气腐蚀损失,金属Cu经常贮存在干燥密闭的环境中。而在通常的贮存环境中,仍然存在少量的水汽,CO_2和O_2等。金属在大气中的腐蚀行

定稿日期:2015-10-20
基金项目:国家自然科学基金项目 (51131005和40906039) 及山东省优秀中青年科学家奖励基金项目 (BS2012HZ021) 资助
作者简介:冯林,女,1990年生,硕士生
通讯作者:王燕华,E-mail:wyhazz@163.com,研究方向为金属腐蚀与防护
DOI:10.11902/1005.4537.2015.162

为受环境因素[9-11]，如温度、湿度和大气中所含的污染物SO_2，Cl^-，CO_2，NO_X等的影响。大气环境中的各组分与金属Cu表面发生相互作用，改变Cu表面氧化膜的厚度、导电性和致密性等物化性质[7,12,13]，从而影响金属Cu的腐蚀电化学行为。已有研究[14,15]表明，金属的耐腐蚀能力在某种程度上受其表面氧化膜或钝化膜的固态性质影响。因此，考察干燥密闭的贮存环境对金属Cu的影响，对于了解Cu的表面电化学特性具有重要的意义。

本文采用阵列电极 (WBE)、动电位极化 (PDS)、电化学阻抗谱 (EIS) 和电容测量等技术对比研究了金属Cu在干燥大气中自然放置的短期贮存前后的腐蚀电化学行为，考察了Cu表面钝化膜的半导体性质。这有助于更加全面的认识干燥大气自然放置后Cu的腐蚀行为，从而对Cu材料的使用和储存提供有用的信息。

2 实验方法

2.1 电极的制备

Cu阵列电极采用121根漆包铜丝 (Φ=1 mm，纯度≥99.99%)，排列为11×11的矩阵，丝间距为0.2 mm，环氧树脂密封，电极工作面积为0.9503 cm^2。Cu单丝电极采用与阵列电极相同材料的漆包铜丝，截取长度约为1.5 cm，环氧树脂密封，电极工作面积为7.85×10^{-3} cm^2。

实验前先将电极用SiC水磨砂纸逐级打磨至2000#，再经过粒度为W0.5的抛光膏在对应的抛光布上抛光，直至电极面光亮如铜镜。依次采用蒸馏水冲洗、丙酮除油和无水乙醇清洗，冷风吹干后立即进行电化学实验，或者贮存于干燥器中30 d作为短期贮存电极。干燥器中温度为 (15.5±1) ℃，相对湿度为 (20±1)%，CO_2含量为 (440±10) mg/L。

2.2 电化学实验

常规电化学实验采用三电极体系，工作电极为铜丝电极，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，辅助电极为Pt电极。采用Parstat2263电化学工作站，分别测量电极在0.6 mol/L NaCl溶液中的PDS和EIS以及在0.05 mol/L Na_2SO_4溶液中的Mott-Schottky曲线 (以下简称M-S曲线)。PDS测试分别进行阴极极化和阳极极化，扫描电位范围为OCP±250 mV，扫描速率为0.5 mV/s。EIS测试的正弦波信号振幅为10 mV，频率范围为10^{-2}~10^5 Hz。M-S曲线测试的频率为1000 Hz，交流电振幅为10 mV，电位范围由预实验确定为±70 mV (*vs* OCP)，步长为0.5 mV。

液滴实验采用Cu阵列电极，电极置于温度为 (20±0.5) ℃的人工气候箱中，用微量进样器滴加25 μL的0.6 mol/L NaCl液滴于电极表面，环境湿度采用同浓度的NaCl溶液来控制。在腐蚀电流测量的同时，对电极表面的腐蚀形貌以及腐蚀过程中液滴形态的变化进行原位拍照观测。

3 结果与讨论

金属表面膜具有半导体性质[16,17]，而钝化膜与溶液界面的电荷传递行为与钝化膜的半导体电子性质密切相关。因此研究金属表面膜的电化学性质对于研究其整体、局部腐蚀行为至关重要。

3.1 整体腐蚀实验

为研究短期贮存对Cu表面钝化膜的影响，了解电极表面膜的半导体性能，对新处理的Cu单丝电极和短期贮存后的Cu单丝电极分别进行了M-S曲线，PDS和EIS测试。

在M-S曲线测试电位范围内，空间电荷层显示耗尽层时 (忽略表面态影响，扩散层电容很大且测试频率较高，因而空间电荷层电容远小于Helmholtz层电容[18])，空间电荷电容C_{SC}与外加电位E之间的关系可以用Mott-Schottky理论来进行描述，如下式：

$$\frac{1}{C_{sc}^2}=\frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 eNA^2}\left(E-E_{fb}-\frac{kT}{e}\right) \tag{1}$$

式中，ε为室温下钝化膜相对介电常数 (对Cu_2O取7.6[19])，ε_0为真空介电常数 (8.85×10^{-14} F/cm)，e为电子电荷 (1.6×10^{-19} C)，A为工作电极的电极工作面积 (cm^2)，E_{fb}为平带电位，k为Boltzmann常数(1.38×10^{-23} J/K)，T为绝对温度，N为半导体载流子浓度，可以用下面两式求得[18-21]：

$$N=\frac{2}{b\varepsilon\varepsilon_0 eA^2} \tag{2}$$

$$E_{fb}=-\frac{a}{b}-\frac{kT}{e} \tag{3}$$

其中，a为Mott-Schottky曲线在外加电位E轴的截距，b为Mott-Schottky曲线的斜率。b为正值，则电极表面膜表现为n型半导体性质；b为负值，电极表面膜表现为p型半导体性质。

图1为两种试样在0.05 mol/L Na_2SO_4溶液中的电容-电压曲线。可见，M-S曲线可以分为两个区，I区 (−25~25 mV) 内钝化膜空间电荷层处于耗尽层，II区 (25~70 mV) 内钝化膜空间电荷层处于富集层。两条曲线的线性区斜率均为负，表现为p型半导体；多数载流子为空穴，钝化膜中存在着大量的金属离子空位，不适合阴离子在其中传输[22]，因此Cu表面钝化膜会阻碍侵蚀性阴离子的传输，从而抑制金属Cu的腐蚀。

钝化膜半导体的受主浓度和E_{fb}与其腐蚀敏感性密切相关。短期贮存后电极表面膜各种点缺陷浓

度下降，载流子浓度减小。载流子浓度越小，传导性越弱，而腐蚀反应发生在点缺陷区域[23,24]，因此氧化膜被破坏导致基体发生点蚀的几率就低。E_{fb}是被电子所占据的概率为1/2的能级的电位，其高低取决于半导体电极的双电层结构和电化学反应动力学特性，是半导体-溶液体系的重要参数[25]。而基本点蚀电位与钝化膜的E_{fb}相关，E_{fb}越低，则点蚀电位越高[24]。由表1可知，经过贮存后，Cu表面钝化膜的E_{fb}更负，则点蚀电位更高，说明经过贮存后，Cu的耐蚀性更好。

为研究短期贮存后电极表面腐蚀抑制的机理，进一步进行了动电位极化曲线与EIS测试。图2为两种试样在0.6 mol/L NaCl溶液中的PDS与EIS谱。

经过动电位极化测试以及曲线拟合可知，短期贮存后Cu电极和新处理电极的阳极以及阴极行为非常相似，说明二者的整个反应过程是大致相同的。但是对比发现贮存后电极的阳极极化和阴极极化均受到了轻微抑制，极化曲线整体左移，电流密度略有减小，阳极电流平台区电位范围变宽约50 mV，腐蚀电位正移约25 mV，腐蚀电流密度下降。由阻抗谱测试图可以看出，短期贮存后的电极的阻抗谱与新处理电极阻抗谱均呈现出两个压缩的半圆弧，二者形状相似，但弧半径相差很大。由此可知，二者

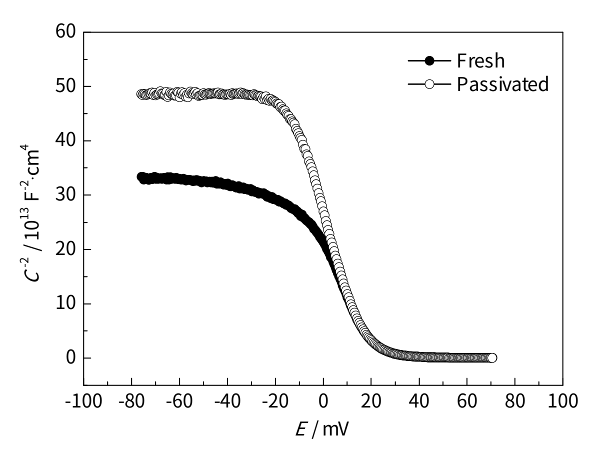


图1 试样贮存前后在0.05 mol/L Na_2SO_4溶液中的电容-电压曲线

Fig.1 Mott-Schottky plots of fresh and passivated samples in 0.05 mol/L Na_2SO_4 solution

表1 试样贮存前后在0.05 mol/L Na_2SO_4溶液中的电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of fresh and passivated samples in 0.05 mol/L Na_2SO_4 solution

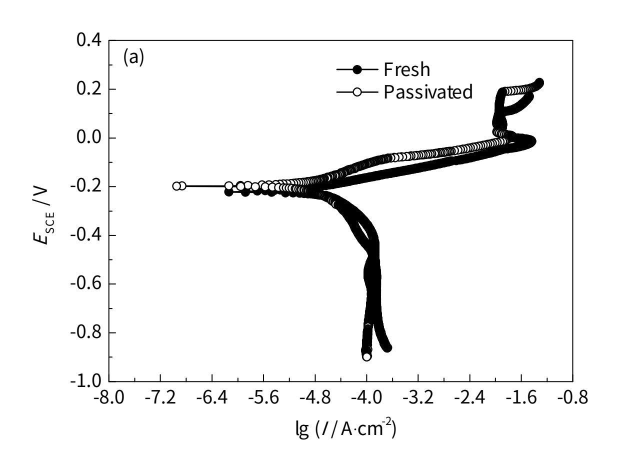
Sample	a	b	N / cm^{-3}	E_{fb} / V
Fresh	2.09×10^{14}	-9.41×10^{15}	3.21×10^{19}	-3.45×10^{-3}
Passivated	2.71×10^{14}	-1.52×10^{16}	1.98×10^{19}	-7.92×10^{-3}

的腐蚀阻抗相差很大。为了进一步研究阻抗数据，进行了等效电路的拟合，描述式为$R(Q(R(Q(R))))$，得出新处理电极的氧化膜阻抗值为3977 Ω·cm^2，电荷传递电阻为2867 Ω·cm^2；短期贮存后的电极的氧化膜阻抗值为7571 Ω·cm^2，电荷传递电阻为5238 Ω·cm^2，二者均为新处理电极相应阻抗值的两倍，耐蚀性更强。这一结果与电容测试结果相符。

3.2 局部腐蚀实验

常规电化学测试，得到的是电极表面整体的腐蚀电化学信息。而对于金属Cu来讲，局部腐蚀电化学特征对于了解其腐蚀行为、服役寿命等更为关键。为进一步研究短期贮存对Cu局部腐蚀的影响，采用阵列电极技术考察了新处理以及短期贮存后Cu局部腐蚀的电化学信息。

图3为贮存前后的电极在0.6 mol/L NaCl液滴下不同腐蚀时间的电流分布图。图中突起的区域为阳极电流区，下凹的区域为阴极电流区，虚线内为液滴区域，横纵坐标则对应于电极丝排列位置。滴加同体积的液滴之后，短期贮存使得电极表面润湿性变差，液滴/金属接触面积减小。如图3a所示，腐蚀



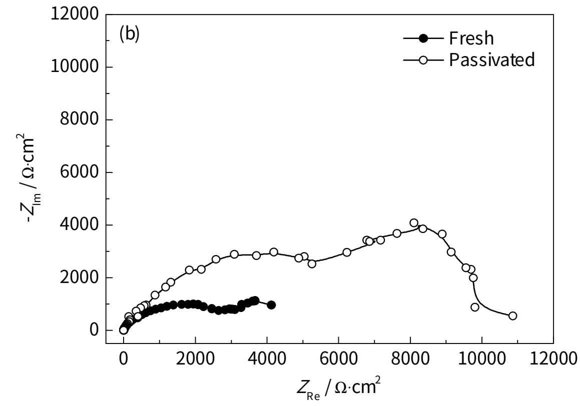
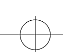


图2 试样贮存前后在0.6 mol/L NaCl溶液中的PDS和EIS谱

Fig.2 Potentiodynamic polarization curves (a) and electrochemical impedance spectra (b) of fresh and passivated samples in 0.6 mol/L NaCl solution



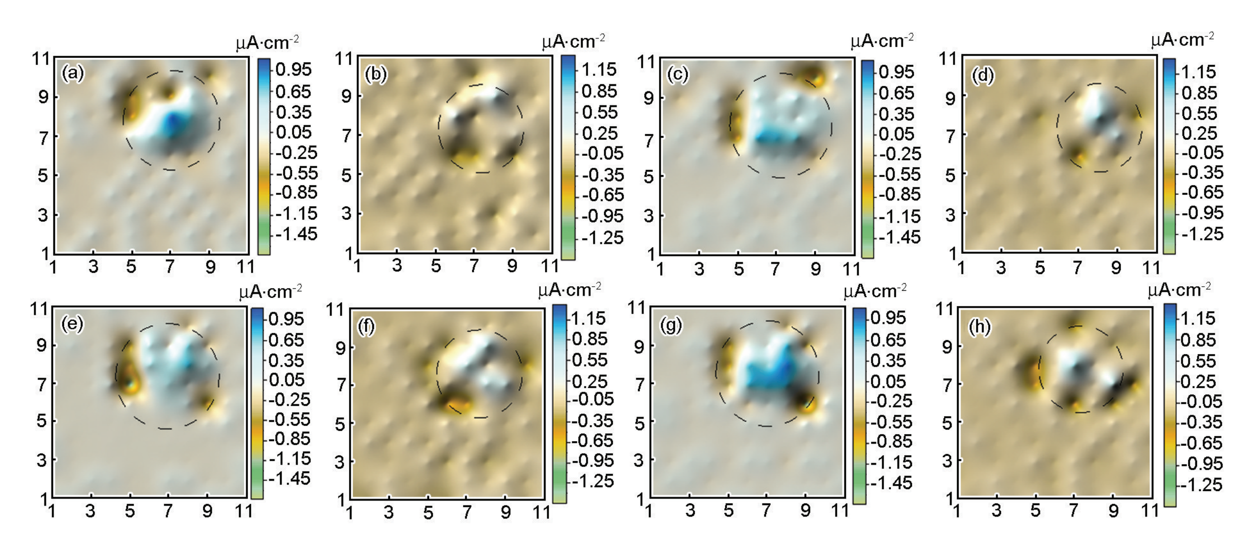


图3 新处理电极和贮存30 d后电极在25 μL 0.6 mol/L NaCl液滴下电极表面电流分布图

Fig.3 Galvanic current distributions on the surfaces of fresh (a, c, e, g) and passivated (b, d, f, h) WBE electrodes after corrosion under the droplet of 25 μL 0.6 mol/L NaCl solution for 2 h (a, b), 6 h (c, d), 8 h (e, f) and 12 h (g, h)

开始2 h时，新处理的电极表面呈现出不均匀的电流分布特征，主要阳极峰出现在液滴中心位置，主要阴极区则出现在液滴边缘位置。而贮存后的电极，表面电流分布相对比较均匀，阳极区呈随机分布特征。随着腐蚀时间的延长，如图3b和c所示，新处理电极和贮存后电极的阳极峰增多，阳极区逐渐集中至液滴中心，并且最大阳极电流值增大，阴极区则逐渐向液滴边缘处集中。对比发现，贮存后的电极阳极电流峰的数量和强度均小于新处理电极，阳极峰仍然随机分布，较不集中。至12 h时，如图3d所示，新处理电极电流分布呈现典型的Evans环分布，液滴中心为阳极，边缘处为阴极。液滴中心最大阳极值的出现是由于中心供氧不足，钝化膜在Cl^-的作用下发生破坏导致基体进一步溶解所致。贮存后电极与新处理电极相比，阳极区分布更随机。这可能是短期贮存后电极表面生成的钝化膜在腐蚀过程中起到了阻隔层的作用。

对25 μL 0.6 mol/L NaCl液滴下两种Cu阵列电极平均电流$i_{Average}$，平均阳极电流密度$I_{Average}$，最大阳极电流密度$I_{a,max}$和局部腐蚀强度指数LCII随时间变化规律进行拟合，以进一步了解Cu腐蚀程度随腐蚀时间的变化规律，结果如图4所示。

平均电流是液滴下金属表面的总阳极电流与总阴极电流绝对值之和的平均值，反映了电极的腐蚀活性[26]。如图4a所示，在12 h的腐蚀时间内，新处理电极和贮存后电极的$i_{Average}$均逐步增大，但贮存后电极的平均电流值较小，因此其腐蚀活性相对也较低。经过短期贮存，液滴在电极表面润湿性变差，液滴与金属接触面积减小，因此腐蚀电化学反应区域减小，总阳极电流和总阴极电流均减小，电极的腐蚀活性降低。

$I_{Average}$是液滴下阳极电流与阳极面积之比[27]，可以反映液滴下金属Cu的均匀腐蚀强度。根据图4b所示，在12 h的腐蚀时间内，新处理电极和贮存后电极的$I_{Average}$均逐步增大，但贮存后电极的$I_{Average}$较小，即贮存后电极的平均腐蚀速率较新处理电极慢。经过贮存后，电极表面钝化膜中载流子浓度减少，电荷传递能力减弱，从而抑制了金属Cu的腐蚀，使得电极的整体腐蚀强度下降。

最大阳极电流密度是液滴下单根丝的最大阳极电流与单根丝面积之比，可以在一定程度上反映金属局部腐蚀的剧烈程度[27]。根据图4c所示，腐蚀初期，贮存后电极的$I_{a,max}$值小于新处理电极的；腐蚀后期，贮存后电极$I_{a,max}$值急速增大至1.5 μA·cm^{-2}，新处理电极则稳步增大至1.1 μA·cm^{-2}。这可能是由于腐蚀后期氧化膜局部破损导致小阳极区的腐蚀加剧。贮存后电极阳极区较新处理电极局部腐蚀更剧烈。

LCII最早由Tan等[28]提出，定义为：LCII=$I_{a,max}$/I_{tot}，其中I_{tot}为液滴下阳极电流密度之和，该参数可以定量的表征金属腐蚀的局部化程度，通常局部腐蚀程度较高时，LCLL值接近1。一般认为腐蚀体系的LCII超过0.1即为局部腐蚀程度较高。根据图4d所示，新处理电极和贮存后电极的LCII值均大于0.1，二者局部腐蚀程度均较高。不同的是，贮存后电极的局部腐蚀程度随腐蚀时间的延长不断增大，局部化程度较高。相对于新处理的电极，其腐蚀更集中于氧化膜局部缺陷或破损处，形成局部腐蚀严重的

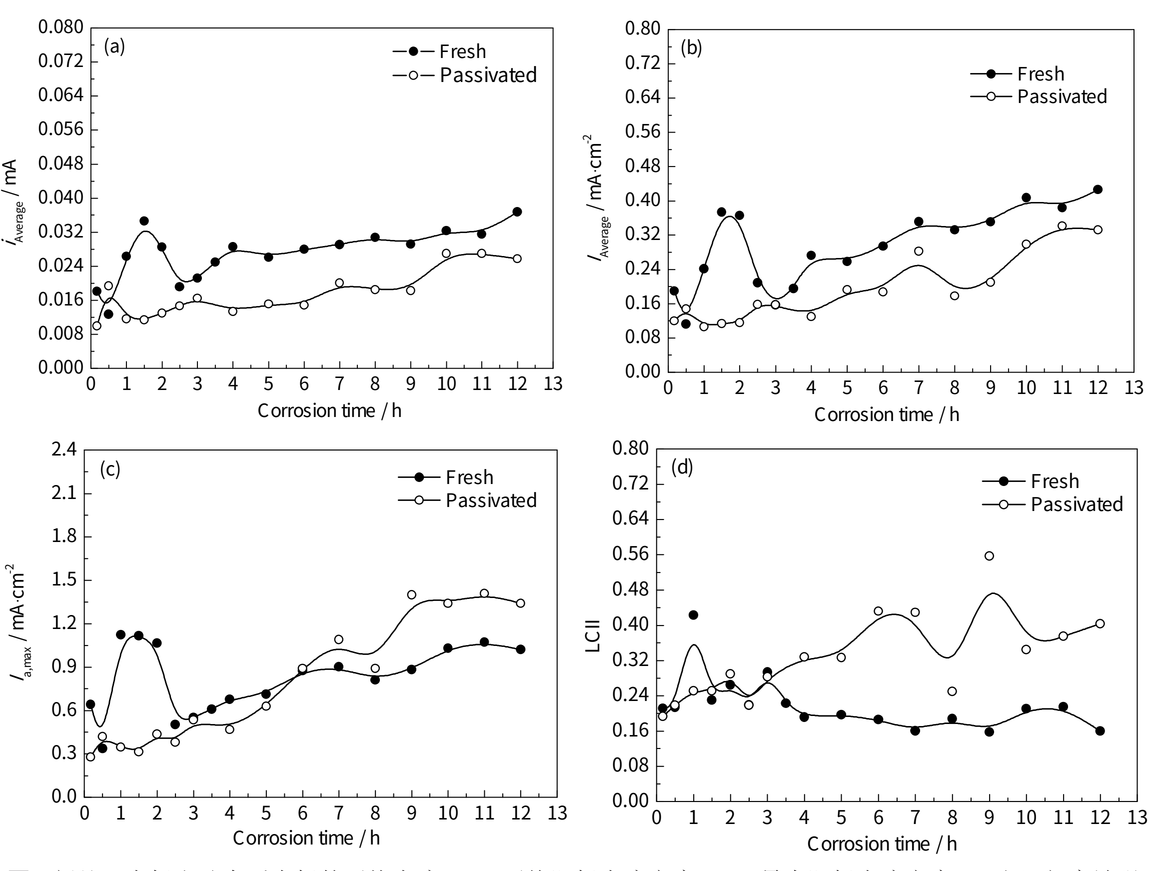


图4 新处理电极和贮存后电极的平均电流 $i_{Average}$,平均阳极电流密度 $I_{Average}$,最大阳极电流密度 $I_{a,max}$ 和局部腐蚀强度指数LCII随腐蚀时间的变化

Fig.4 Variations of $i_{Average}$ (a), $I_{Average}$ (b), $I_{a,max}$ (c) and local corrosion intensity index LCII (d) of fresh and passivated samples with corrosion time

小阳极区。

铜电极在短期贮存30 d后表面生成的钝化薄膜主要成份为Cu_2O,具有缓蚀性,但是由于腐蚀气体和Cl^-以及大气尘埃微粒沉积,Cu_2O的保护性会逐渐减弱[29]。在Cl^-作用下,Cu表面钝化膜的主要成分Cu_2O会逐渐转化为$CuCl_2^-$或CuCl,通过随后的离子配对和再沉积,形成疏松的腐蚀产物碱式氯化铜$Cu_2(OH)_3Cl$[30]。这种绿色的腐蚀产物悬浮在液滴表面,对金属Cu的腐蚀没有阻碍作用。随着腐蚀时间的延长,Cu表面钝化膜在Cl^-介质中会遭到破坏,从而使腐蚀恢复甚至加剧。

4 结论

(1) 经过短期贮存后,Cu电极表面膜润湿性减弱,液滴下的电极反应面积减小,且其表面膜呈现p型半导体性质,载流子浓度减小,耐蚀性能增强。

(2) 贮存后电极的腐蚀电位正移,腐蚀电流密度下降,阻抗值增大,整体的平均腐蚀强度减弱,表面膜对腐蚀阴极过程、阳极过程均有抑制作用。

(3) 贮存后电极在液滴下腐蚀后的电流呈现典型的Evans环分布,液滴中心为阳极,边缘处为阴极;最大阳极电流密度急剧增大,局部腐蚀强度指数远大于新处理电极的,贮存后电极的局部腐蚀强度增强。

参考文献

[1] Wu J, Zhou X L, Dong C F, et al. Research progress on atmospheric corrosion of copper and its alloys [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2010, 22(5): 464
(吴军, 周贤良, 董超芳等. 铜及铜合金大气腐蚀研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(5): 464

[2] Vera R, Delgado D, Rosales B M. Effect of atmospheric pollutants on the corrosion of high power electrical conductors- Part 2. Pure copper [J]. Corros. Sci., 2007, 49(5): 2329

[3] Kear G, Barker B D, Walsh F C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media—A critical review [J]. Corros. Sci., 2004, 46(1): 109

[4] Duran B, Turhan M C, Bereket G, et al. Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly (N-ethylaniline) on copper [J]. Electrochim. Acta, 2009, 55(1): 104

[5] Mendoza A R, Corvo F, Gómez A, et al. Influence of the corrosion products of copper on its atmospheric corrosion kinetics in tropical climate [J]. Corros. Sci., 2004, 46(5): 1189

[6] Fonseca I T E, Picciochi R, Mendonça M H, et al. The atmospheric corrosion of copper at two sites in Portugal: A comparative study [J]. Corros. Sci., 2004, 46(3): 547

[7] Zou S, Li X, Dong C, et al. Electrochemical migration, whisker formation, and corrosion behavior of printed circuit board under wet H_2S environment [J]. Electrochim. Acta, 2013, 114: 363

[8] Huang H, Guo X, Zhang G, et al. Effect of direct current electric field on atmospheric corrosion behavior of copper under thin electrolyte layer [J]. Corros. Sci., 2011, 53(10): 3446

[9] Hernández R D P B, Aoki I V, Tribollet B, et al. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(7): 2801

[10] Watanabe M, Higashi Y, Tanaka T. Differences between corrosion products formed on copper exposed in Tokyo in summer and winter [J]. Corros. Sci., 2003, 45(7): 1439

[11] Lin C, Li X G, Wang G Y. Research progress on initial stage of atmospheric corrosion behavior of metals in pollutant atmospherics [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2004, 16(2): 89
(林翠, 李晓刚, 王光雍. 金属材料在污染大气环境中初期腐蚀行为和机理研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 89)

[12] Chen Z Y, Persson D, Samie F, et al. Effect of carbon dioxide on sodium chloride-induced atmospheric corrosion of copper [J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152(12): B502

[13] Cole I S, Ganther W D. Experimental determination of time taken for openly exposed metal surfaces to dry [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2006, 41(2): 161

[14] Sato N. Toward a more fundamental understanding of corrosion processes [J]. Corrosion, 1989, 45(5): 354

[15] Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film [J]. Corros. Sci., 2002, 44(5): 1143

[16] Stimming U. Photoelectrochemical studies of passive films [J]. Electrochim. Acta, 1986, 31(4): 415

[17] Knauth P, Massiani Y. Mott-Schottky analysis of polycrystalline copper (I) bromide in aqueous electrolytes [J]. J. Electroanal. Chem., 1998, 42(1/2): 229

[18] Fattah-Alhosseini A, Soltani F, Shirsalimi F, et al. The semiconducting properties of passive films formed on AISI 316 L and AISI 321 stainless steels: A test of the point defect model (PDM) [J]. Corros. Sci., 2011, 53(10): 3186

[19] Young K F, Frederikse H P R. Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids [J]. Phys. Chem. Ref. Data, 1973, 2 (2): 2313

[20] Ye W, Li Y, Wang F. Effects of nanocrystallization on the corrosion behavior of 309 stainless steel [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51(21): 4426

[21] Macdonald D D. The point defect model for the passive state [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(12): 3434

[22] Li C T, Cheng X Q, Dong C F, et al. Influence of Cl^- on the corrosion electrochemical behavior of Alloy 690 [J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 2011, 33(4): 444
(李成涛, 程学群, 董超芳等. Cl^-对690合金腐蚀电化学行为的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(4): 444

[23] Kang J, Yang Y, Jiang X, et al. Semiconducting properties of passive films formed on electroplated Ni and Ni-Co alloys [J]. Corros. Sci., 2008, 50(12): 3576

[24] Alves V A, Brett C M A. Influence of alloying on the passive behaviour of steels in bicarbonate medium [J]. Corros. Sci., 2002, 44 (9): 1949

[25] Ningshen S, Kamachi M U, Mittal V K, et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels [J]. Corros. Sci., 2007, 49(2): 481

[26] Muster T H, Bradbury A, Trinchi A, et al. The atmospheric corrosion of zinc: The effects of salt concentration, droplet size and droplet shape [J]. Electrochim. Acta, 2011, 56(4): 1866

[27] Xu R, Wang Y H, Wang J, et al. Influence of spreadability of seawater droplet on electrochemical characteristics of carbon steel [J]. Chin. J. Mater. Res., 2015, 29(2): 95
(续冉, 王燕华, 王佳等. 海水液滴铺展因子对碳钢表面电化学特性的影响 [J]. 材料研究学报, 2015, 29(2): 95

[28] Tan Y, Aung N N, Liu T. Evaluating localised corrosion intensity using the wire beam electrode [J]. Corros. Sci., 2012, 63: 379

[29] Yang M, Wang Z Y. Review of atmospheric corrosion of copper [J]. Equip. Environ. Eng., 2006, 3(4): 38
(杨敏, 王振尧. 铜的大气腐蚀研究 [J]. 装备环境工程, 2006, 3 (4): 38

[30] Gao Q, Mao L, Wu L C, et al. Atmospheric corrosion of copper [J]. J. Hebei Univ. Sci. Technol., 2003, 24(4):29
(高青, 毛磊, 吴立成等. 铜在大气中的腐蚀 [J]. 河北科技大学学报, 2003, 24(4): 29)

